

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-100321
(43)Date of publication of application : 15.04.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/32
C08F222/12

(21)Application number : 07-259001

(71)Applicant :

TORAY IND INC

(22)Date of filing : 05.10.1995

(72)Inventor :

HONMA MASATO
TAMURA SHINICHI
CHIBA KAZUMASA

(54) PRODUCTION OF IMIDATED COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent heat resistance by reacting a copolymer of a (meth)acrylic ester monomer and an addition-polymerizable monomer with NH₃ or a primary amine in the presence of a nitrogenous heterocyclic compound.

SOLUTION: A mixture of a (meth)acrylic ester monomer (a) such as methylmethacrylate and other addition-polymerizable monomer(s) such as styrene in a given proportion is heated together with a polymerization initiator and a chain transfer agent to react the monomers. The resultant copolymer is mixed with 0.1–10 pts.wt. nitrogenous heterocyclic compound such as 2-pyridone per 100 pts.wt. the copolymer and with about 0.1–10 mol of an imidating agent comprising NH₃ or a primary amine such as p-toluidine per mol of the two kinds of acrylic ester structural units. The mixture is reacted at 100–350° C to obtain an imidated copolymer made up of 1–98% addition-polymerized structural units (b) derived from the monomer (a), 1–98wt.% imidated structural units derived from the units (b), and 0–98% other addition-polymerized structural units.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-100321

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 8/32 222/12	MHL MMC		C 08 F 8/32 222/12	MHL MMC

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-259001

(22)出願日 平成7年(1995)10月5日

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 本間 雅登
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者 田村 真一
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内
(72)発明者 千葉 一正
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東
レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】イミド化共重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】イミド化反応時間を短縮し、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂の製造方法において、イミド化反応が早く、反応時間を短縮しうる製造方法を発明すること。

【解決手段】(メタ)アクリル酸エステル系单量体を含む重合体にアンモニア及びまたは第1級アミンを反応させてイミド化重合体を得るに際し、窒素含有複素環化合物をイミド化工程に混合するイミド化重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(メタ)アクリル酸エステル系単量体の付加重合構造単位1～99重量%、(メタ)アクリル酸エステル系単量体の付加重合構造単位からのイミド化構造単位1～99重量%および、それら以外の付加重合構造単位0～98重量%からなるイミド化共重合体の製造方法であって、(メタ)アクリル酸エステル系単量体2～100重量%及びこれと共に重合可能な他の付加重合性単量体0～98重量%からなる単量体混合物を重合して得られる共重合体(A)100重量部に、窒素含有複素環化合物0.1～10重量部の存在下で、アンモニア及び／または第1級アミンを反応させることを特徴とするイミド化共重合体の製造方法。

【請求項2】イミド化反応が溶融状態での反応である請求項1記載のイミド化共重合体の製造方法。

【請求項3】イミド化反応の温度が100～350℃の範囲である請求項1または2記載のイミド化共重合体の製造方法。

【請求項4】イミド化反応の時間が1分～10時間の範囲である請求項1～3いずれかに記載のイミド化共重合体の製造方法。

【請求項5】イミド化反応におけるアンモニア及び／または第1級アミンの配合量が、共重合体(A)の(メタ)アクリル酸エステルの2構造単位1モルに対して、0.1～10モルの範囲であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載のイミド化共重合体の製造方法。

【請求項6】窒素含有複素環化合物が、芳香族アミンまたは2級ないし3級アミン構造を有するものである請求項1～5いずれかに記載のイミド化共重合体の製造方法。

【請求項7】窒素含有複素環化合物がビリドンまたはビロリドン誘導体である請求項1～6いずれかに記載のイミド化共重合体の製造方法。

【請求項8】請求項1～7いずれかのイミド化反応を溶融状態で行い、かつ所望の反応量に到達した後、系内温度を窒素含有複素環化合物の沸点以上に昇温して、該窒素含有複素環化合物を除去することを特徴とするイミド化共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、耐候性に優れた熱可塑性樹脂の製造方法に関するものであり、特にイミド化(メタ)アクリル酸エステル共重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】(メタ)アクリル酸のアルキルエステル(特にメタクリル酸メチル等)を重合して得られる重合体は透明性、耐候性、耐熱性に優れた樹脂であるが、この耐熱性を更に向上させた樹脂として、ポリグルタルイミドが知られている。

【0003】従来、この耐熱性を向上させる手段として、一般的にポリメタクリル酸メチルを第一アミンと反応させてポリグルタルイミドを得る方法(米国特許第2,146,209号)や、また、メタクリル酸エステルの重合体とアンモニアまたは第一アミンとを押出機中で反応させてポリグルタルイミドを得る方法(米国特許第4,246,374号)等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】(メタ)アクリル酸エステルの重合体のイミド化反応を押出機やニーダーといった溶融反応機で行うと、反応が十分に進行せず、得られたイミド化共重合体の耐熱性が不足し、また長時間高温に曝されるため共重合体自体が劣化する。

【0005】従って、特にイミド化重合体の耐熱性が大きいとされる芳香族アミンや脂環式アミン等のイミド化剤を使用して、イミド化反応を行うにはオートクレーブ中の溶液反応がよく用いられるが、この方法は重合体を単離するまでに溶媒との分離工程を要するため、工業化が難しい。

【0006】即ち、本発明の課題は、イミド化の反応性を向上させて、押出機を使用しても重合体の劣化が起こらないようにイミド化反応を促進することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題の解決を鋭意検討した結果、特定の化合物をイミド化反応系に混合することにより、十分なイミド化に要する反応時間を短縮できることを見出した。

【0008】即ち、本発明は、「(メタ)アクリル酸エステル系単量体の付加重合構造単位1～99重量%、

(メタ)アクリル酸エステル系単量体の付加重合構造単位からのイミド化構造単位1～99重量%および、それら以外の付加重合構造単位0～98重量%からなるイミド化共重合体の製造方法であって、(メタ)アクリル酸エステル系単量体2～100重量%及びこれと共に重合可能な他の付加重合性単量体0～98重量%からなる単量体混合物を重合して得られる共重合体(A)100重量部に、窒素含有複素環化合物0.1～10重量部の存在下で、アンモニア及び／または第1級アミンを反応させることを特徴とするイミド化共重合体の製造方法。」に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明で重量とは質量を意味する。

【0010】本発明で使用される(メタ)アクリル酸エステル系単量体は、特にメタクリル酸メチルが好ましく用いられるが、これに限定されたものではない。他に、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル等が用いられ

る。また、例示された中から2種以上を併用しても良い。

【0011】また、これらと共に重合可能な他の単量体としては、芳香族ビニル系単量体、シアノ化ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。中でも、芳香族ビニルやシアノ化ビニルより誘導される単量体がよく用いられる。芳香族ビニルとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ブチルスチレン等を挙げることができるが、中でもスチレンが好ましく用いられる。シアノ化ビニルでは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が使用できる。更に、耐熱性等の向上を望むならば、N-置換マレイミドや(メタ)アクリル酸無水物等を共重合させることも可能である。

【0012】共重合体(A)における(メタ)アクリル酸エステル系単量体成分の組成量は、2~100重量%、より好ましくは50~100重量%である。(メタ)アクリル酸エステル系単量体が1重量%未満であると、イミド化後の耐熱性が不十分である。

【0013】上記より選択された単量体単独または混合物は、溶液重合、塊状重合、乳化重合そして懸濁重合等による公知の方法によって重合され共重合体(A)となる。得られた共重合体(A)は、イミド化共重合体の製造方法に用いられる。

【0014】本発明では、共重合体(A)とイミド化剤を反応させイミド化共重合体を製造する際に、窒素含有複素環化合物をこの反応系中に存在せしめる。

【0015】ここで、窒素含有複素環化合物は、イミド化反応の前段階である、アミド化を活性化させる触媒として働くものと推定される。

【0016】窒素含有複素環化合物のうち、芳香族アミン(ここでは、共役構造の一部に窒素原子が存在するものをいう)または、2級ないし3級アミンの構造を有するものが好ましい。窒素含有複素環化合物であれば、反応の促進能力があり、このような化合物としては、ビリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピリタジン誘導体、ピロール誘導体、ピラゾール誘導体、ピロリン誘導体、ピロリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ピロリジン誘導体、モルホリン誘導体が挙げられ、これらは一種あるいは二種以上を併用してもよい。特に触媒作用をもつ窒素含有複素環化合物であるビリドン類、ピロリドン類、アミノビリジン類、ヒダントイン類が好ましく、中でも互変異性を有する2-ビリドンが好ましく用いられる。また、常圧で100~350°Cの沸点をもつものが工業的に有利である。それは、沸点が100°C以下ではイミド化率の向上効果が不足し、350°C以上であると、後述の脱揮工程(揮発によって、不溶成分を除去する工程)に、高い温度が必要となり、共重合体が劣化するため押出機等での溶融反応の使用が困難になるからである。

【0017】本発明の製造方法において、窒素含有複素

環化合物の配合量は共重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が用いられ、さらに0.5~5重量部の範囲が好ましい。

【0018】イミド化反応に用いる反応器は、反応が溶融状態で均一に行われ、かつ反応器内に攪拌機能をもつものが使用され、例えば、押出機、ニーダー、試験管重合装置等を用いることができる。また、イミド化反応終了後に、窒素含有複素環化合物や未反応物質、副生成物を脱揮、除去する機能をもつ反応装置が好ましく用いられる。

【0019】イミド化剤は、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ドデシルアミン等の脂肪族アミンや、アニリン、p-トルイジン、p-アニシジン、ベンジルアミン、フェネチルアミン等の芳香族を有する官能基が結合したアミン、またシクロヘキシリルアミン等の脂環式アミン、以上の第一アミンの他にアンモニアも用いることができる。また、記載されたアミンは一種または二種以上を併用してもよい。特に、芳香族を有する官能基が結合したアミン、脂環式アミンでイミド化を行った場合に、得られるイミド化共重合体における耐熱性の向上が特に大きい。

【0020】用いるイミド化剤の量は、一般に(メタ)アクリル酸エステルの2構造単位1モルに対し、イミド化剤を0.1~10モルの範囲で用いる。このイミド化剤の量が、0.1モル以下ではイミド化反応をしても、得られるイミド化共重合体の耐熱性の向上が少なく、また10モル以上加えるとイミド化に際し共重合体が劣化する傾向がある。特に、本発明を効率よく実施するにあたっては、例えばメタクリル酸メチル2モルに対し、イミド化剤を1~2モルの範囲で使用するのがより好ましい。

【0021】イミド化反応の好ましい温度は、100~350°Cであり、さらに150°C以上300°C以下、さらに200~250°Cの反応温度でイミド化を行うのが効果的である。温度が低いと反応が遅く、また温度が高いとでは共重合体が分解反応を併発する傾向がある。

【0022】イミド化反応に費やす反応時間は、1分~10時間の反応時間で行うのが好ましく、更に好ましくは10分~2時間の範囲で行うのがより効果的である。

40 反応時間が1分未満であると十分なイミド化が行われず、また10時間以上であると共重合体の分解による劣化が引き起こされる。

【0023】イミド化工程終了後に、さらに、系内の圧力を必要に応じて低下させるとともに、系内の温度を、該窒素含有複素環化合物の沸点以上に昇温して、該窒素含有複素環化合物、未反応物、反応副生成物を除去する脱揮工程をさらに設けることが、簡便にイミド化共重合体を単離する上で好ましい。

【0024】本発明により得られたイミド化重合体は、重合体自身または、着色のための洗顔量、酸化防止剤、

紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、フィラー等を添加して成形用素材として用いることができる。

【0025】以上の製造方法は、従来の方法よりも効率よくイミド化重合体を製造できる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0027】イミド化の定性及びイミド化率（転換率）の測定には、赤外吸収スペクトルを用いた。赤外分光光度計を用い、得られた共重合体を240°Cでプレスしフィルム状に加工したものを測定することでイミド基を確認した。イミド化率は、イミド吸収 $1680\text{~}1720\text{~cm}^{-1}$ と他の吸収（例えば、スチレンを共重合成分として用いた場合には 750~cm^{-1} の吸収）の吸光度比から求めた検量線を用いることで測定した。

【0028】また、耐熱性は、ASTM-D-1525に従って、試験片を昇温速度 $50\text{~}^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で加熱し、ピカット軟化点測定機（東洋精機製作所製）を用いて測定した。耐熱性の評価に際し、イミド化剤を添加する前の（メタ）アクリル酸エステル系共重合体のピカット軟化点温度を予め測定しておき、これと得られたイミド化共重合体とのピカット軟化点温度の差を、耐熱性向上の指標とした。

【0029】合成例1～2

* メタクリル酸エステル系樹脂の製造

【0030】共重合体A

攪拌器、還流器、温度計を付けた11セバラブルフラスコにイオン交換水540gを入れ、攪拌状態でメタクリル酸メチル216g、スチレン75g、アクリロニトリル6gを一括して加えた。これらのモノマーに開始剤ゾイソブチロニトリルと連鎖移動剤t-ドデシルメルカプタンを加え、窒素置換終了後、75°Cに昇温し6時間重合を行った。最後に95°Cまで昇温し重合を完結させ、冷却後、重合体を取り出した。この生成重合体を乾燥し、収率を測定したところ95%であった。また、この共重合体の極限粘度は、溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミドを使用し、測定温度30°Cの測定条件で 0.32~dL/g であった。

【0031】共重合体B

同様に、メタクリル酸メチル210g、スチレン66g、アクリロニトリル66gとメタクリル酸13gを重合させ、得られた重合体の収率は93%であった。また、同じ条件で極限粘度を測定したところ 0.36~dL/g であった。これらの共重合体のピカット軟化点温度を表1に示す。

【0032】

【表1】

*

表1

樹脂 例	1 A	共重合量組成量				ピカット 軟化点温度 ℃
		MMA	ST	AN	MAA	
		モル%				
樹 脂 例	1 A	72	24	4		101
	2 B	70	21	4	5	102

注1) MMA: メチルメタクリレート
ST : スチレン
AN : アクリロニトリル
MAA : メタクリル酸

【0033】実施例1～6、比較例1～5

合成例1～2で得られた共重合体AまたはBを、攪拌装置を取り付けた試験管に入れ、窒素雰囲気下、オイル浴中250°Cで10分間溶融させた後、同温でイミド化剤及び2-ビリドンと共に攪拌、反応させた。用いたイミド化剤は、p-アニシンとシクロヘキシルアミンである。イミド化剤を添加してからの時間を反応時間として検討した。2-ビリドンの添加量は2部と4部で検討を行った。用いたイミド化剤の量は、化学量論量（当量）を基準として1.5当量のイミド化剤を添加した。反応

終了後、系内温度を260°Cまで昇温させ10mmHg以下の減圧下で、2-ビリドン、未反応イミド化剤及び副生成物を除去した。このようにして得られた共重合体を、プレス成形により試験片を作成し、溶融粘度及びピカット軟化点の測定を行った。また、転換率の測定には、赤外分光光度計により 1680~cm^{-1} に発現したグルタルイミドに帰属する吸収の強さを用いた。以上により得られた物性を表2に示す。

【0034】

【表2】

表2

	イミド化反応条件					ビカット 軟化点温度 (°C)	転換率 (%)
	密閉	アミン種	ビリドン (部)	反応時間 (分)	反応温度 (°C)		
実施例	1	A	Ani	2	10	250	122
	2	A	Ani	2	20	250	126
	3	A	Ani	4	20	250	128
	4	A	CHA	2	10	220	128
	5	A	CHA	2	20	220	128
	6	B	Ani	2	10	250	131
比較例	1	A	Ani		10	250	107
	2	A	Ani		20	250	111
	3	A	CHA		10	220	110
	4	A	CHA		20	220	121
	5	B	Ani		10	250	120

注2) Ani : p-アニシジン
CHA : シクロヘキシルアミン

【0035】同表の結果から、イミド化に際し2-ビリドンを添加した共重合体は、添加していない共重合体に比べ、反応性即ち転換率、耐熱性が共に高い値を示すことが明らかである。

【0036】

【発明の効果】本発明のイミド化共重合体の製造方法によれば、イミド化反応時間を短縮し、耐熱性に優れた熱可塑性樹脂を工業的に有効な方法で効率的に製造することができる。